

AN 1980:112385 CAPLUS
DN 92:112385
ED Entered STN: 12 May 1984
TI Thermosetting polyester resin compositions
IN Yamazaki, Katsuyuki; Shirahata, Isao; Shioya, Shigeharu
PA Furukawa Electric Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC C08L079-08; C08L067-00

CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 54124057	A2	19790926	JP 1978-32569	19780322
	JP 62031024	B4	19870706		
PRAI	JP 1978-32569	A	19780322		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 54124057	IC	C08L079-08; C08L067-00
	IPCI	C08L0079-08; C08L0067-00; C08G0073-16 [ICA]

AB A heat-curable, solvent-free polyester wire enamel is prepared by melt-blending a OH-containing polyester resin m. $>100^\circ$ with melt viscosity 5-500 P at $\leq 200^\circ$ and an aryl ester-terminated polyester (or polyamide-polyimide-polyester) m. $>100^\circ$ with melt viscosity 5-200 P at $\leq 200^\circ$ obtained by reaction of a dicarboxylic acid diaryl ester or its mixture with a tricarboxylic acid anhydride monoaryl ester, tricarboxylic and triaryl ester, tetracarboxylic acid dianhydride, tetracarboxylic acid monoanhydride diaryl ester, and(or) tetracarboxylic acid tetraaryl ester and a mixture of polyamines, amino alcs., aminophenols, and(or) polyhydroxy compds. having an amino group content at least equimolar to the anhydride group content in the acid component and a OH group content stoichiometrically deficient with respect to the aryl ester groups in the acid component. Thus, a mixture of dicresyl isophthalate 0.8, trimellitic anhydride monocresyl ester 0.2, 4,4'-diaminodiphenylmethane 0.2, ethylene glycol 0.35, and glycerol 0.2 mol in 200 g cresol was heated 3 h at 180° with distillation of 3.6 g H2O and 362 g cresol to give a polyamide-polyester-polyimide (I) [72887-65-1] with viscosity 120 P at 140° . A mixture of di-Me terephthalate 0.5, ethylene glycol 0.7, and glycerol 0.2 mol in 20 g solvent naphtha was heated at $150-220^\circ$ with distillation of 32 g MeOH and then of 20 g solvent naphtha and 15.5 g ethylene glycol to give a polyester (II) [31135-71-4] with viscosity 43 P at 140° . A 1-mm Cu wire was passed through a melt bend of I and II at 140° (viscosity 94 P) at 6 m/min to give a pinhole-free 20- μ coating with dielec. strength 5.3 kV and 3.4 kV before and after 7 days at 220° , resp.

ST polyester wire enamel; polyimide polyester melt blend; solventless wire enamel; elec insulating coating wire

IT Electric insulators and Dielectrics

(coatings, hydroxy polyester blends with polyamide-polyester-polyimides, solvent-free, for wires)

IT Polyimides, uses and miscellaneous

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(polyamide-polyester-, coatings, containing hydroxy polyesters, solvent-free, for wire insulation)

IT Polyamides, uses and miscellaneous

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(polyester-polyimide-, coatings, containing hydroxy polyesters, solvent-free, for wire insulation)

IT 72887-65-1

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

DERWENT-ACC-NO: 1979-80172B

DERWENT-WEEK: 197944

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting polyester resin compsn.- for melt- or dust-coating wires

PATENT-ASSIGNEE: FURUKAWA ELECTRIC CO LTD [FURU]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0032569 (March 22, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
JP 54124057 A	September 26, 1979	N/A	000	N/A
JP 87031024 B	July 6, 1987	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G073/16, C08L067/00, C08L079/08, C09D003/64, C09D005/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54124057A

BASIC-ABSTRACT:

Thermosetting polyester type resin compsn. comprises (A) a polyester type resin the terminal gps. of which consists of aryl ester gps. and which can be melted at ≥ 100 degrees C and has a melt viscosity of 5200 ps at ≤ 200 degrees C obtd. by heat-reacting (a) a dicarboxylic acid diaryl ester a part of which may be displaced with a tricarboxylic acid anhydride monoaryl ester, a tricarboxylic acid triaryl ester, a tetracarboxylic acid dianhydride, a tetracarboxylic acid anhydride diaryl ester, a tetracarboxylic acid tetraaryl ester or a mixt. thereof and (b) a polyamine, an amino alcohol an aminophenol, a polyhydroxy cpd., etc. in such a ratio that (b) contains at least an equimolar amt. of amino gps. based on the anhydride gps. of (a) and a lesser mole of OH gps. based on the aryl ester gps. of (a); and (B) an OHcontg. polyester resin which can be melted at ≥ 100 degrees C and has a melt viscosity of 5-500 ps at ≤ 200 degrees C obtd. by reacting (c) a polycarboxylic acid or a functional deriv. thereof with (d) a polyhydroxyl cpd.

Compsn. gives insulating films in the prepn. of magnet wires by melt-coating or dust-coating. The film has excellent electrical and mechanical properties and has a smooth surface with no pin holes.

TITLE-TERMS: THERMOSETTING POLYESTER RESIN COMPOSITION MELT DUST COATING WIRE

DERWENT-CLASS: A23 A82 A85

CPI-CODES: A05-E07; A05-E08; A05-J01; A12-E02A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0038 0226 1289 1313 1384 1405 1479 1715 1743 1853 2150 2151 2152 2426 2431 2438 2548 2560 2612 2653 2661 2667 2727 2737

Multipunch Codes: 011 02& 038 081 106 141 143 155 168 169 185 191 196 206 239 344 345 346 393 431 437 444 477 506 512 551 575 595 597 602 604 608 623 627

PAT-NO: JP354124057A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54124057 A
TITLE: THERMOSETTING POLYESTER RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: September 26, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
YAMAZAKI, KATSUYUKI
SHIRAHATA, ISAO
SHIOTANI, SHIGEHARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP53032569

APPL-DATE: March 22, 1978

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08L067/00, C08G073/16

US-CL-CURRENT: 528/288

ABSTRACT:

PURPOSE: A theremosetting polyester resin composition usable for melt or powder coating on magnet wires, having improved smoothness of the resin and film-forming properties, prepared by melt kneading two types of polyester reisns having specific end groups.

CONSTITUTION: (a) An aryl ester of a dicarboxylic acid, e.g. diaryl terephthalate, or its mixture with a tetracarboxylic acid dianhydride, etc. as an acid component is reacted with (b) a polyamine, e.g. phenylenediamine, having amino groups in an amount equimolar with the anhydride groups and hydroxyl groups in a molar amount less than that of thearyl groups in the acid component, and (c) a mixture of hydroxyl compounds, e.g. ethylene glycol, to give (A) a polyester resin having terminal aryl ester groups. The polyester resin is then melt kneaded with (B) a polyester resin having terminal hydroxyl groups to form the desired composition.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

3
われてきた。

この方法は樹脂溶液を常温で取扱うことができるので作業性に優れている反面樹脂溶液の粘度を調整するのに多量の有機溶媒を必要とするため、使用時又は焼付時に放出される溶媒は環境を汚染する恐れがあり、近年環境改善あるいは省資源の立場から溶媒をほとんど使用しない方法の検討が進められてきた。

ポリエステル樹脂の製造は一般にはテレフタル酸及び/又はイソフタル酸のジメチルエステルを大過剰のエチレングリコール及びグリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等と反応せしめ、エステル交換によりメタノールを溜去せしめた後過剰の多価アルコール類を減圧あるいは溜去温度まで上昇せしめることにより系外に溜去せしめる方法によるが、多価アルコール類の溜去量によりポリエステル樹脂の分子量をほぼ一定に保つことが可能である。

従つて100～150℃程度で溶融できる程度に低分子量化したポリエステル樹脂を溶融塗装方

法あるいは粉体塗装方法により電気伝導体上に塗布後加熱焼付すれば該樹脂は多価アルコール類を放出して塗膜を形成せしめることができる。なおこの際に一般には架橋剤として有機チタンや安定化イソシアネート等を加えて加熱焼付時の硬化反応を促進せしめている。

すでに提案されている溶融塗装用及び粉体塗装用ポリエステル系樹脂は主に前述したような低分子量ポリエステル樹脂であり、場合により分子中にアミド結合、イミド結合を取り入れた樹脂で過剰の多価アルコールにより分子末端はアルコール性水酸基より成り、この樹脂を100～150℃程度で溶融せしめるかあるいは粉体として電気伝導体に塗布後加熱焼付け時脱グリコールによる縮合反応及び有機チタン、安定化イソシアネート等の架橋反応により樹脂皮膜を形成せしめている。

上記方法は100～150℃に於いて樹脂が安定であり加熱焼付時速やかに縮合反応あるいは架橋反応が進行するものでなければならず有機チタン、安定化イソシアネート等には特別なものを使

5
用しなければならないという欠点があつた。又、加熱焼付時に副生する多価アルコールは樹脂の溶解性に乏しいため得られる塗膜表面の平滑性が悪く、更にピンホールの原因にもつながつていた。

この様な事から従来の溶融塗装用のポリエステル系樹脂にはフエノール系溶媒が樹脂の5～10多程度加えて用いられることが多く、これにより塗膜の平滑性及びピンホール等はきわだつて向上するが使用時の環境汚染及び固形分濃度の経時変化等の問題は解決されない。

又、上記ポリエステル系樹脂を粉体塗装用として用いようとしても遊離のフエノール系溶媒により樹脂の粘着が生じて粉体化が困難であつた。

本発明者らは従来の溶融塗装用及び粉体塗装用ポリエステル系樹脂に於ける前記の諸問題を解決すべく、これら新しい塗装方式に適したポリエステル系樹脂の開発を進めて来た結果、

(1) ジカルボン酸ジアリールエステル成いは該ジカルボン酸ジアリールエステルの1部量をトリカルボン酸無水物モノアリールエステル、トリ

6
カルボン酸トリアリールエステル、テトラカルボン酸2無水物、テトラカルボン酸無水物ジアリールエステル及びテトラカルボン酸テトラアリールエステルの単独或いはこれらの混合物に置き換えた混合酸成分と

(2) (1)の混合酸成分中の無水基に対して少くとも等モル量のアミノ基を有し、(1)の混合酸成分中のアリールエステル基に対して過少モル量の水酸基を有するよう(1)ポリアミン類、アミノアルコール類、アミノフエノール類及びポリヒドロキシ化合物等を配合した混合物とを加熱反応せしめて得られる末端が実質的にアリールエステル基より成り100℃以上で溶融することができ200℃までの温度で5～200ポイズの溶融粘度を有するポリエステル系樹脂に、

(3) ポリカルボン酸あるいはそのエステル等の官能性誘導体とポリヒドロキシ化合物とを反応せしめて得られ、100℃以上で溶融することができ200℃までの温度で5～500ポイズの溶融粘度を有する水酸基含有ポリエステル樹脂

を溶融混合せしめた樹脂組成物がかかる目的用の樹脂として極めて有用であることを見出したものである。

次に本発明を更に詳細に説明する。

本発明は①末端が実質的にアリールエステル基より成るポリエステル系樹脂と、②末端に水酸基を有するポリエステル樹脂とを溶融混合して成る樹脂組成物であり、溶融塗装用に用いる場合には100～200℃で安定であり、しかも加熱焼付時速やかに反応して高分子量の樹脂となり得るもので焼付時副生するモノフェノール類は樹脂の溶解性が大きく樹脂を溶解しながら放出されるので得られる樹脂表面の平滑性が良く、又ビンホールのない皮膜が形成されることが特徴である。更に粉体塗装用として用いる場合にも樹脂中に遊離のモノフェノール類及びクリコール類がほとんど存在しないので50℃以下では容易に粉体化することができ、プロクギングなどを起こすことなく粉末として自由な流動性を有し、又これを加熱焼付けて得られる焼付塗膜も上記と同様優れた特性を

有するものである。

上記の①の末端が実質的にアリールエステル基より成るポリエステル系樹脂を得るには酸成分としてテレフタル酸ジアリールエステル、イソフタル酸ジアリールエステル、アジビン酸ジアリールエステル等のジカルボン酸ジアリールエステルが主に用いられその他トリメリクト酸無水物モノアリールエステル、トリメリクト酸トリアリールエステル、ヘミメリクト酸無水物モノアリールエステル等のトリカルボン酸無水物モノアリールエステル及びトリカルボン酸トリアリールエステル、ピロメリクト酸2無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ブタンテトラカルボン酸2無水物、ピロメリクト酸無水物ジアリールエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物ジアリールエステル等のテトラカルボン酸無水物ジアリールエステル、ピロメリクト酸テトラアリールエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラアリールエ

9

ステル、ブタンテトラカルボン酸テトラアリールエステル等のテトラカルボン酸テトラアリールエステル等を混合して用いることができ、上記混合成分の酸無水基に対して少くとも等モル量のアミノ基を有し、又アリールエステル基に対して過少モル量の水酸基を有するようにポリアミン類、アミノアルコール類、アミノフェノール類及びポリヒドロキシ化合物等を配合した混合物とを加熱反応せしめることにより得られる。

上記ポリアミン類としてはフェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'ジアミノジフェニルメタン、4,4'ジアミノジフェニルエーテル、ヘキサメチレンジアミン、2,4,4'トリアミノジフェニルエーテル、トリス(ア-アミノプロピル)イソシアヌレート等があり、アミノアルコール類としてはアミノエチルアルコール、P-アミノベンジルアルコール等があり、アミノフェノール類としてはアミノフェノール、アミノクレゾール、アミノレゾルシン、ジアミノフェノール等があり、ポリヒドロキシ化合物としてはエ

チレングリコール、プロピレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ヒドロキノン、ベンタエリスリトール、ビスフェノールA、ピロガロール等がある。

又、上記①のポリエステル系樹脂を得る方法として酸成分に多価カルボン酸あるいはその低級アルキルエステル等を用いることも可能であり、この場合にはカルボキシル基あるいはその低級アルキルエステルに対して過少モル量のヒドロキシル基を有する多価アルコールを反応せしめて末端がカルボキシル基あるいはその低級アルキルエステル基から成るポリエステル系樹脂とし、更にモノフェノール類を反応せしめて末端をアリールエステル化する方法、又は前記において特に末端がカルボキシル基から成るポリエステル系樹脂の場合にはカルボキシル基とほぼ等モル量のジアリールカーボネートとを反応せしめてアリールエステル化する方法等によることもできるが、これらの方によつて末端を完全にアリールエステル化する

10

には高温長時間を要する。

酸無水基はアミノ基及びヒドロキシル基と反応するが、酸無水基とアミノ基とは低温でも速やかに反応が起るのでイミド結合が形成し、又アリールエステル基はアミノ基及びヒドロキシル基と反応してモノフェノール類を副生し、アミド結合及びエステル結合を形成する。

酸無水基に対してアミノ基が過少の場合には過剰となつた酸無水基とヒドロキシル基とが反応してエステル結合を形成してカルボキシル基を生じカルボキシル基は焼付時にヒドロキシル基と反応して水を副生するのでアミノ基は酸無水基にに対して等モル以上含有するよう配合するのが好ましい。酸無水基にアミノ基を過剰に配合してイミド変性及びアミド変成を行う場合には過剰モル量のアミノ基とヒドロキシル基との和はアリールエステル基よりも過少モル量となるよう配合しなければならない。

更に、前記②の末端がヒドロキシル基から成るポリエステル樹脂を得るにはポリカルボン酸ある

特開昭54-124057(4)

いはそのエステル等の官能性誘導体とポリヒドロキシル化合物の過剰量とを反応せしめて得られるが、溶融塗装用として特に150～200℃で用いる場合には上記ポリヒドロキシ化合物として多価フェノール類を併用する必要がある。なぜならアリールエステル基とアルコール性水酸基とは150℃以上において徐々に反応が進行してエステル結合となるため100～150℃では安定であるが150℃以上では徐々に粘度が上昇し、アリールエステル基とフェノール性水酸基とは200℃以下で安定であり、200℃以上で反応が進行するからである。

上記ポリカルボン酸あるいはそのエステル等の官能性誘導体としてはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、トリメリクト酸、ベンゾフエノンテトラカルボン酸、ブantanテトラカルボン酸あるいはそのメチルエステル、エチルエステル、フェニルエステル、グレジルエステル等があり、該酸と反応せしめることのできるポリヒドロキシ化合物は前記と同様である。

以下、本発明を実施例をもつて示す。

実施例 1

〔I〕 イソフタル酸ジクレジルエステル0.8モル、トリメリクト酸無水物モノクレジルエステル0.2モル、4,4'ジアミノジフェニルメタン0.2モル、エチレングリコール0.35モル、グリセリン0.2モル及びクレゾール200gを混合して180℃で3時間加熱反応せしめて36%の水を溜去せしめ更に36.2%のクレゾールを溜去せしめて140℃における粘度が120ボイズのポリエステルアミドイミド樹脂を得た。

〔II〕 ジメチルテレフタレート0.5モル、エチレングリコール0.7モル、グリセリン0.2モル及びソルベントナフサ20gを混合し、ソルベントナフサ及びエチレングリコールが溜去しないように150～220℃で反応せしめて32%のメタノールを溜去せしめた後、ソルベントナフサ20g及び155gのエチレングリコールを溜去せしめて140℃における

粘度が43ボイズのポリエステル樹脂を得た。

〔III〕 〔I〕、〔II〕により得た樹脂を溶融混合せしめて140℃における粘度が94ボイズのポリエステル系樹脂を得た。

この樹脂を用い、140℃の温度で加熱溶融法で直径1mmの銅線に塗布し、炉長4m、炉温400℃の焼付炉でエナメル線を製造した。又、この樹脂を粉砕し粉体塗装法により上記と同様にしてエナメル線を製造した。

各々の方法にて製造したエナメル線について機械的特性及び電気的特性を調べた。得られた結果を第1表に示す。

実施例 2

〔I〕 実施例1の〔I〕と同様にしてポリエステルアミドイミド樹脂を得た。このものの180℃における粘度は21ボイズであった。

〔II〕 イソフタル酸ジクレジルエステル0.5モル、ジフェニロールプロパン0.35モル、グリセリン0.2モルを混合し、210～240℃で

反応せしめて108%のクレゾールを留去せしめて得た樹脂の180℃における粘度は105ボイズであつた。

〔1〕〔2〕で得た樹脂を溶融混合せしめて180℃における粘度が76ボイズのポリエスチル系樹脂を得た。

このものは180℃で100時間攪拌後も180℃で79ボイズの粘度を有しほとんど変化していないことが明らかである。

この樹脂を用い、180℃の温度で加熱溶融法で直径1mmの銅線に塗布し、実施例1と同様にしてエナメル線を製造した。

而して製造したエナメル線について機械的特性および電気的特性を調べた。得られた結果を第1表に示した。

第 1 表

塗布回数 (回)	実施例 1 実施例 2			
	溶融塗装	粉体塗装	溶融塗装	
線速 (m/分)	6	6	6	
外観	なめらか	なめらか	なめらか	
皮膜厚 (μ)	20	23	21	
ピンホール (個/6m)	0	0	0	
往復摩耗 荷重700g (回)	52	30	53	
絶縁破壊 電圧 (kV)	加熱前 220°C×7日	5.3 3.4	6.2 3.8	5.4 4.2

上表より明らかに如く本発明によるポリエスチル系樹脂組成物によれば溶融塗装法又は粉体塗装法などに電気的及び機械的特性に優れたものを持ち、しかも皮膜表面の平滑性が良く、又ピンホールのない絶縁皮膜を与えるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

特許出願人 代理人 若林広志

